

# COMB POLYMER

Publication number: JP8169922

Publication date: 1996-07-02

Inventor: KUREMENSU AUSHIYURA; YURUGEN OMAISU;  
HORUSUTO PENNEBUI SU

Applicant: ROEHM GMBH

Classification:

- International: C08F8/00; C08F8/10; C08F290/00; C08F290/04;  
C08F299/00; C08F8/00; C08F290/00; C08F299/00;  
(IPC1-7): C08F290/04; C08F8/00; C08F299/00

- European: C08F8/10; C08F290/04A

Application number: JP19950225464 19950901

Priority number(s): DE19944431302 19940902

Also published as:

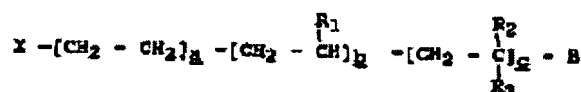
EP0699694 (A2)  
US5597871 (A1)  
EP0699694 (A3)  
DE4431302 (A1)  
EP0699694 (B1)

Report a data error here

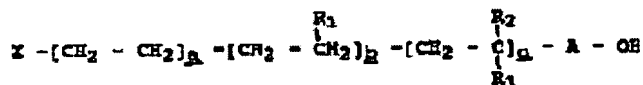
Abstract not available for JP8169922

Abstract of corresponding document: EP0699694

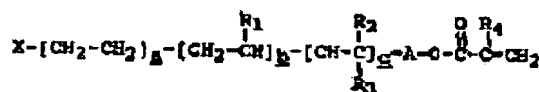
Comb polymers are derived from macromonomers of formula (I): X-ÄCH2CH2Üa-ÄCH2CHR1Üb-ÄCH2CR2R3Üc-B (I) X = residue of initiator, pref. 1-50 C alkyl residue; R1 = 1-18 C (pref. 1-10 C, most pref. 1-4 C) alkyl; R2, R3 = 1-8 C alkyl; B = 3-12 C alkene end gp.; a = 0 mol.% if c is more than 0 mol.%; a+b = 100 mol.% of the monomers in (I), with a ≤ 80 mol.%, or b+c = 100 mol.% of the monomer in (I); if a = 0, R1 becomes R1' (R1' = 2-18 C alkyl); by (a) converting the end gp. -B into a corresp. protic gp. -A-OH (cpd. (II)) using known methods., (b) acylating the intermediate with a reagent contg. a (meth)acryloyl gp. to give the corresp. macromonomer (IV) with an end. gp. of formula -A-O-CO-CR4=CH2 (R4 = H or Me), and (c) radical copolymerising (IV) with monomers selected from 1-28 C alkyl (meth)acrylates, functional comonomers, vinyl esters of fatty acids and vinylaromatics.



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-169922

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/04	M R R			
8/00	M J A			
299/00	M R N			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-225464	(71) 出願人	390009128
(22) 出願日	平成7年(1995)9月1日		レーム ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング
(31) 優先権主張番号	P 4 4 3 1 3 0 2 . 0		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ ルシエンアレー 17-21
(32) 優先日	1994年9月2日	(72) 発明者	クレメンス アウシュラ
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国 マインツ アム ユー ゲントヴェルク 7
		(72) 発明者	ユルゲン オマイス
			ドイツ連邦共和国 ゼッケンバッハ エル ンストールトヴィッツヒーヴェーク 48ア ー
		(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 櫛形ポリマー

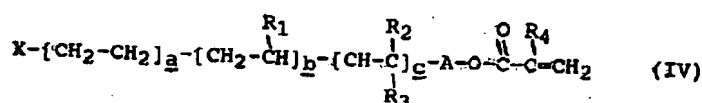
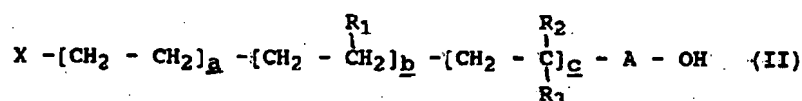
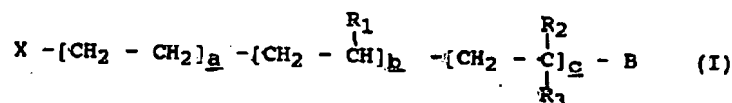
(57) 【要約】

【課題】 櫛形ポリマー

【解決手段】 式 I のマクロモノマーから出発し、末端が極性置換された式 I I の化合物に変じ、これをメタクリロイル基伝達性の試薬を用いてアシル化し、こうして得られた式 I V のマクロモノマーを C<sub>1</sub> ~ C<sub>28</sub> - アルカ

ノールの (メタ) アクリル酸エステル、官能化されたラジカル重合可能なモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマーの群から選択されたモノマーとのラジカル共重合により櫛形ポリマーに変じることにより製造された櫛形ポリマー。

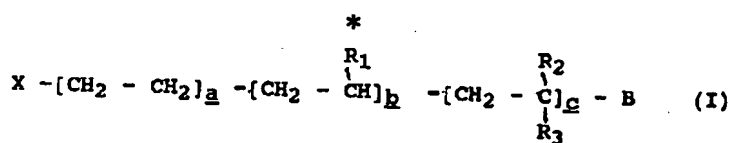
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式I

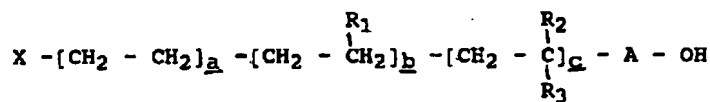
\* 【化1】



【式中、Xは、開始剤系に由来する残基、有利に炭素原子数1～50のアルキル基を表し、R<sub>1</sub>は、炭素原子数1～18のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、炭素原子数1～8のアルキル基を表し、Bは、炭素原子数少なくとも3から12までのアルキレン基を表す、但し、  
(1) 数値cが0モル%より大きいモル配分を意味する場合には、数値aは、式(I)のマクロモノマー中のモノマーの0モル%のモル配分を意味し、(2) 数値a+bの合計は、式(I)のマクロモノマー中のモノマーの※

※100モル%を意味し、ここで、aは、最大80モル%を意味すべきであるか、又は(3) b+cの合計は、式(I)のマクロモノマー中のモノマーの100モル%を意味し、(4) aがゼロである場合には、R<sub>1</sub>はR<sub>1</sub>'に移行し、ここで、R<sub>1</sub>'は炭素原子数2～18のアルキル基を表す]のマクロモノマーから出発し、この際、式Iの化合物を、自体公知の方法で、式IIの末端位プロトン置換された化合物：

【化2】

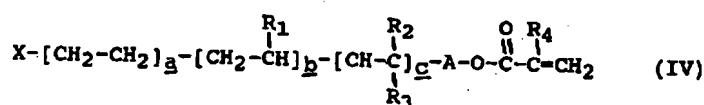


(II)

【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、a、b及びcは前記のものを表し、Aはプロトン官能基の導入により変性された基Bを表す]に変じ、これをメタクリロイル基を伝達する試薬★

★MRを用いるアシル化により、式IV

【化3】



【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、A、a、b及びcは前記のものを表し、R<sub>4</sub>は水素又はメチルを表す]のマクロモノマーにし、こうして得られた式IVのマクロモノマーを、C<sub>1</sub>～C<sub>28</sub>-アルカノールの(メタ)アクリル酸エステル、官能化されたラジカル重合可能なモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマーの群から選択されたモノマーMとのラジカル共重合により櫛形ポリマー-KPに変換させることにより製造された櫛形ポリマー。

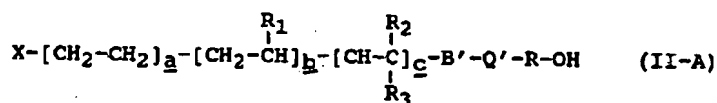
☆【請求項2】 式Iのマクロモノマーから出発し、これを、式III

Q-R-OH

(III)

【式中、Qは、式I中のBの二重結合に付加する官能基を表し、Rは、少なくとも2個の炭素原子を有する間隔保持性の不活性有機基を表す]のヒドロキシル基伝達性試薬を用いて、式II-A

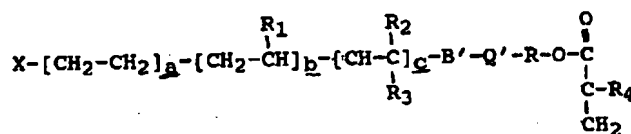
【化4】



【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、a、b、cは前記のものを表し、-B'-Q'-は、BへのQの付加により二重結合の消失下に形成された単位を表す]の化合物に変じ、◆

◆引き続き、(メタ)アクリロイル基を伝達させる試薬MRを用いるアシル化を行って、式

【化5】



(IV-A)

【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、a、b、c、B'、Q'及びRは、前記のものを表し、R<sub>4</sub>は水素又はメチルを表す]のマクロモノマーにし、こうして得られた式IVのマクロモノマーを、C<sub>1</sub>～C<sub>28</sub>-アルカノールの(メ

タ)アクリル酸エステル、官能化されたモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマー例えばスチロール及びそのC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル誘導体の群から選択されたモノマーMとのラジカル共重合により櫛形ポリ

マーKPに変換することにより製造された、請求項1に記載の櫛形ポリマーKP。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

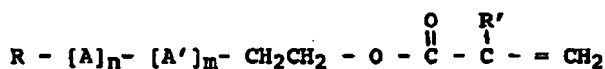
【発明の属する技術分野】本発明は、櫛形ポリマー及び末端に二重結合を有するマクロモノマーからのその製法に関する。

## 【0002】

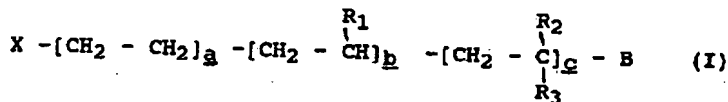
【従来の技術】官能性オリゴマー、殊に狭い分子量分布を有するテレケレオリゴマー (telechelen Oligomeren) の合成のために、文献中ではアニオン性オリゴマー化が推奨されている。モノマースチロール、1, 3-ブタジエン及びイソプレンに関しては、2官能性開始剤を用いる開始及び適当な試薬を用いる破断による $\alpha$ ,  $\omega$ -2官能性オリゴマーの製造が記載されている。いわゆるマクロモノマーは、一連の重要な用途のために、特に、櫛形ポリマーの製造用の出発化合物として好適である (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. E20, 647-648, 1166-1167, Georg Thieme 1987; P. F. Rempp, E. Franta Adv. Polym. Sci. 58, 1-3 (1984), H. F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2nd. Ed. Vol. 9, 195-204, J. Wiley 1987)。 (非公開の) 欧州特許出願第94105648. 3号明細書では、櫛形ポリマーが、式

## 【0003】

### 【化6】



【0004】【式中、R' は、水素又はメチルを表し、Rは有機リチウム化合物の有機基を表し、[A] は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル基で置換されていてよいブタジエンの1, 4-付加により形成されたセグメントを表し、\*



【0009】【式中、Xは、開始剤系に由来する残基、有利に炭素原子数1~50のアルキル基を表し、R<sub>1</sub>は、炭素原子数1~18、有利に炭素原子数1~10、殊に炭素原子数1~4のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>及※

\* [A'] は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル基で置換されていてよいブタジエンのビニル付加により形成されたセグメントを表し、n+mは、10~3000の整数を表す] のオレフィン-コポリマーマクロモノマーとC<sub>1</sub>~C<sub>26</sub>-アルカノールの(メタ) アクリル酸エステルとのラジカル共重合により製造されている。ここで、Rは、アニオン性重合の際に使用された有機リチウム触媒から生じ、有利にブチル-又はフェニル基を表す。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ポリアルキル(メタ) アクリレート主鎖及び高分子量炭化水素側鎖よりなる櫛形ポリマーは、他の工業的に重要な特性と並んで顕著な溶解特性を示す。この特性は、例えば、前記欧州特許明細書に記載のように、有利に、粘度指数改良剤(VI)として潤滑剤中で有効である(Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A15, 448-449, VCH 1990)。

【0006】この欧州特許出願明細書中で櫛形ポリマーの出発物質として使用されているマクロモノマーは、ジエン塩基をベースとして製造される。ジエン経路を経るその合成は、重合及び官能化と並んで付加的な水素化工程を包含する。この製造法に比べて、反応性末端基を有する飽和オレフィンコポリマーの直接製造が有利であるだろう。本発明の課題の解決のために、即ち、反応性末端基を有する飽和オレフィンコポリマーからなるマクロモノマーを直接製造するために、メタロセン触媒を用いる触媒反応を利用するのが有利である (R. Muelhaupt, Nachrichten aus Chemie und Technik, 41, 1341 (1993) 参照)。

【0007】従って、本発明は、式I

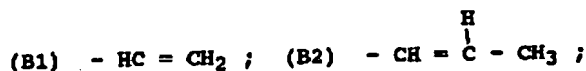
## 【0008】

### 【化7】

※びR<sub>3</sub>は、炭素原子数1~8のアルキル基を表し、Bは、有利に

## 【0010】

### 【化8】



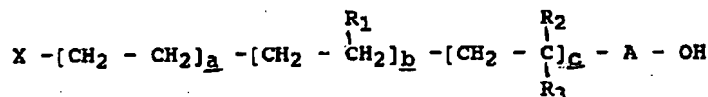
【0011】の群から選択された炭素原子数少なくとも3から12までのアルキレン基を表す、但し、(1) 数値cが0モル%より大きいモル配分を意味する場合には、数値aは式(I)のマクロモノマー中のモノマーの0モル%のモル配分を意味し、(2) 数値a+bの合計は、式(I)のマクロモノマー中のモノマーの100モ

ル%を意味し、ここで、aは、最大80モル%を意味すべきであるか、又は(3) b+cの合計は、式(I)のマクロモノマー中のモノマーの100モル%を意味し、(4) aが0である場合には、R<sub>1</sub>はR<sub>1</sub>'に移行し、ここで、R<sub>1</sub>'は炭素原子数2~18のアルキル基を表す] のマクロモノマーから出発し、この際、式Iの化合

物を自体公知の方法で、式I Iの末端位プロトン置換された化合物：

\*【0012】

\*【化9】



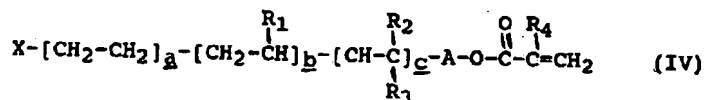
(II)

【0013】【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、a、b及びcは前記のものを表し、Aはプロトン官能基の導入により変性された基Bを表す】に変わり、これをメタクリロイル基を※

※伝達する試薬MRを用いるアシル化により、式IV

【0014】

【化10】



【0015】【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、A、a、b及びcは前記のものを表し、R<sub>4</sub>は水素又はメチルを表す】のマクロモノマーにし、こうして得られた式IVのマクロモノマーを、C<sub>1</sub>~C<sub>28</sub>-アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、官能化されたラジカル重合可能なモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマーの群から選択されたモノマーMとのラジカル共重合により櫛形ポリマーKPに変換させることにより製造された櫛形ポリマーに関する。式Iのマクロモノマーは、末端不飽和まで飽和された化合物である。★

★【0016】本発明は、殊に、式Iのマクロモノマーから出発し、これを式III

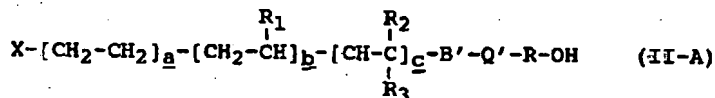
Q-R-OH

(III)

【式中、Qは、式I中のBの二重結合に付加する官能基を表し、Rは、少なくとも2から16個までの炭素原子を有する間隔保持性の不活性有機基を表す】のヒドロキシル基伝達性試薬を用いて、式II-A

【0017】

【化11】

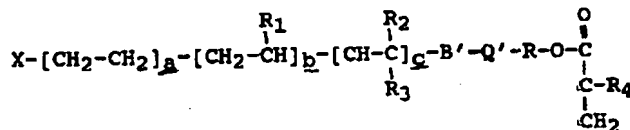


【0018】【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、a、b、cは前記のものを表し、-B'-Q'-は、BへのQの付加により二重結合の消失下に形成された単位を表す】の化合物に変わり、引き続き、（メタ）アクリロイル基を伝達★30

☆させる試薬MRを用いるアシル化を行って、式

【0019】

【化12】



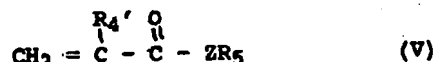
(IV-A)

【0020】【式中、X、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、a、b、c、B'、Q'及びRは、前記のものを表し、R<sub>4</sub>は水素又はメチルを表す】のマクロモノマーにし、こうして得られた式IVのマクロモノマーを、C<sub>1</sub>~C<sub>28</sub>-アルカノールの（メタ）アクリル酸エステル、官能化されたモノマー、脂肪酸のビニルエステル及びビニル芳香族モノマー例えばスチロール及びそのC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル誘導体の群から選択されたモノマーMとのラジカル共重合により櫛形ポリマーKPに変換することにより製造された櫛形ポリマーKPに関する。マクロモノマーIV対モノマーMの重量比は、一般に、2:98~100:0の範囲にある。一般に、モノマーMの（メタ）アクリル酸エステルの配分は、少なくとも60から100重量%まで、殊に>75重量%、特に>95重量%である。50

【0021】モノマーMは、式V

【0022】

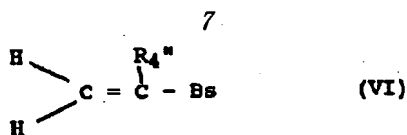
【化13】



【0023】【式中、R<sub>4</sub>'は水素又はメチルを表し、R<sub>5</sub>は炭素原子数1~24、殊に炭素原子数4~24のアルキル基を表し、Zは酸素又は基NR<sub>7</sub>を表し、ここで、R<sub>7</sub>は水素又は炭素原子数1~6のアルキル基を表す】の（メタ）アクリル酸エステル及びモノマーMの全体に対して0~74重量%、殊に0.5~50重量%、特に2~15重量%の式VI

【0024】

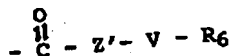
【化14】



【0025】 [式中、R<sub>4</sub>'' は水素又はメチルを表し、Bsは(不活性)ヘテロ環式5-又は6員環又は基

【0026】

【化15】



【0027】を表し、ここで、Z' は酸素又は基-NR<sub>7</sub>' であり、Vは、非置換又はアルキル置換された合計2~50の炭素原子を有し、酸素橋で中断されていてよい炭化水素橋、有利に2~(q-1) O-架橋基であり、ここで、qは連鎖中の架橋炭素原子の数であり、R<sub>6</sub>は-OR<sub>7</sub>' 又は-NR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>であり、ここで、R<sub>7</sub>' 及びR<sub>7</sub>'' は水素又は炭素原子数1~24、特に8~22を有するアルキル基又はアルキル置換されたアルキル基、殊にC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>-アルキル置換基、特にC<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>-アルキル置換基を有するフェニル基であり、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>はそれぞれ炭素原子数1~6のアルキル基であるか、又は一緒になって窒素及び場合によっては他のヘテロ原子を包含してヘテロ環式5-又は6員の環を形成していてもよく、R<sub>7</sub>' は殊に水素又は炭素原子数1~6のアルキル基である]の官能化されたモノマー及びモノマーMの全体に対して0~80重量%、殊に5~20重量%の式VII

【0028】

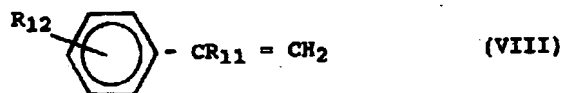
【化16】



【0029】 [式中、Rは炭素原子数1~13の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表す]のビニルエステル及びモノマーMの全体に対して0~60重量%、殊に0.5~40重量%の式VIII

【0030】

【化17】



【0031】 [式中、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は水素又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す]のビニル芳香族化合物の群から選択されたものが有利である。

【0032】 Mのモノマー成分は、通常100重量%に達する。これらモノマーは全体的に公知である。特定の用途範囲のためには、窒素不含の樹形ポリマーが有利である。

【0033】 C-原子1~6を有する式Vの(メタ)アクリル酸エステル(殊に混合物の形で)と並んで、式中のR<sub>5</sub>がC<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-のものを、式Vのモノマーの全体に対して40~100、殊に80~100重量部の配分

8

で、殊にC<sub>9</sub>~C<sub>20</sub>特にC<sub>10</sub>~C<sub>18</sub>の範囲の、25~80%の範囲で変動性の分枝度のアルキル基を有する、例えば大工業的製造法例えばオキシ合成から生じるものと共に使用するのが有利である。

【0034】 例えば、Fa. Condea社の市販品LINCOL(登録商標)、いわゆるDOBANOL(登録商標)-アルコール(Fa. Shellの製品)の、いわゆるALFOL(登録商標)-アルコール(Fa. Condeaの製品)の、いわゆるLOROL(登録商標)-アルコールの、獣脂アルコール等のエステルが挙げられる。特に、例えば、異性イソデシルアルコールからのアルコール混合物のエステル、異性イソウンデシルアルコールのアルコール混合物のエステル、更に、平均C数13.2~13.8を有し、主としてC<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>-アルコールを含有するアルコール混合物(DOBANOL(登録商標)25L)のエステルが重要である。環炭素原子数5~8を有する環状アルコール例えばシクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、ベンジルアルコール、アルキル置換シクロヘキサノール例えば4-tert-ブチルシクロヘキサノールのエステルも良好に使用可能である。更に次のものがあげられる：メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、更に、ZがNR<sub>7</sub>である式Vの化合物、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド。モノマーMとしてのメチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート及びブチルアクリレートとのコポリマー、更に、式VIのモノマーとしての2-(4-モルホリニル)エチルメタクリレート、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドとのコポリマー。

【0035】 式Vのモノマーに対して例えば、20重量部までの特定配分で、R<sub>5</sub>は、芳香族又は環式基、殊にフェニル、ナフチル又はベンジル基により代えられていてもよく、これらは、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基、フッ素又はR<sub>6</sub>と同じ基で置換されていてもよい。

【0036】 代表として、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、1-フェニルエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、9-フルオレニル(メタ)アクリレート並びにペンタフルオレニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0037】 シクロアルキル(メタ)アクリレート-化合物の例としては、次のものが挙げられる：シクロペン

チル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3-シクロヘキシルプロピル(メタ)アクリレート、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート又は4-フルオルシクロヘキシル(メタ)アクリレート。

【0038】式VIのモノマーとして、一方では、ヘテロ環式ビニル化合物、殊にビニルラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルカルバゾールが挙げられる(DE-A 2634033参照)。殊に、N-ビニル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0039】式VI中の他のヘテロ原子とは、窒素以外に酸素及び/又は硫黄である。その中で式VIに包含される官能化された(メタ)アクリルエステル及び-アミド、殊に、少なくとも1個のエーテル橋を有するもの、殊に高アルコキシル化度のものが特に有利である。

【0040】この型の化合物としては、例えばアルコキシル化された脂肪族アルコール、例えばアルコキシル化ブタノール及び他のメタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール(+異性体)、ヘキサノール(+異性体)、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール及び高級脂肪族1価アルコール、例えばイソデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、天然原料から製造された脂肪アルコール等から出発した他のアルコキシル化アルコールの(メタ)アクリル酸エステルがこれに該当する。更に、アルコキシル化フェノール例えば、フェノール、アルキル置換されたフェノール、例えばt-ブチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、異性体混合物、工業用アルキルフェノール、例えばオクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、ナフトール、アルキル置換されたナフトール、更に、置換されたアルコール例えばフルフロール、テトラヒドロフルフロール、2-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-モルホリノエタノール、2-(2-ピリジル)エタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)-ピペリジン、n-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドンへのEO/PO-付加生成物がこれに該当する。

【0041】エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアルコール例えばブタノールへの(統計的)付加生成物を生じるアルコールが特に重要である。特に、エトキシル化された脂肪アルコール混合物の(メタ)アクリル酸エステル、例えば、エトキシル化度11~50のC<sub>16</sub>~C<sub>18</sub>-脂肪アルコール混合物のエステルが挙げられる。

【0042】高いアルコキシル化度を有する有利なモノマーの分子量の根拠としては、約2000ダルトンの範囲が示される。しかしながら、これに限定されるものではない。アルコキシル化度及び基R<sub>2</sub>の大きさに応じて、約5000ダルトンまでの高分子量にも達しうる。式IIのモノマーは、それ自体混合物であってもよく、種々の前記のアルコキシル化されたアルコールのメタクリレートからなる混合物として存在し得る。

【0043】更に、アルキル基中に2~50個の炭素原子を有する少なくとも1個のヒドロキシル基で置換されたアルキル基、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-及び3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート又はアミド例えばN-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピル)メタクリルアミドが重要である。

【0044】更に、アミノアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、例えばジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)ピロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、2-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エトキシエチル(メタ)アクリレート及び相応するアミド例えばN-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-(1-ピペリジニルメチル)(メタ)アクリルアミド; N-(3-モルホリノプロピル)メタアクリルアミド、2-(1-イミダゾリル)エチル(メタ)アクリレート並びにN-メチルアクリロイルピロリドン-2等。

【0045】式VIIのモノマーとしては、殊に酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルがこれに該当する。

【0046】式VIIIのモノマーとしては、スチロール以外にα-メチルスチロール及びp-メチルスチロールが挙げられる。

【0047】(メタ)アクリロイル基を伝達する試薬MRを用いる式IIのヒドロキシル基含有化合物からの式VIのマクロモノマーの製造は、公知のアシル化と同様に行う。例えば、MRは無水(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ハロゲン化物、殊にクロリドであってよい。しかしながら、低級アルコール殊にC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、特にメチル(メタ)アクリレートをを用いるエステル交換によりアシル化を行うのが有利である。このエステル交換は、酸-又はアルカリ触媒作用させることができる。特に、例えば、オルト-チタネート、例えばイソプロピルチタネートをアルコールに対して0~約1重量%の量で(根拠として)用いるエステル交換は、高められた温度、例えば溶剤としても役立つ低級(メタ)アクリル酸エステルの沸点で効を奏する(US-A 5254632参照)。

【0048】リチウム化合物、例えば水酸化リチウムと酸化カルシウムとの組合せ物を用いるエステル交換も工業的に重要である。いずれの場合にも、重合抑制剤例えば立体的に障害されたフェノール、例えば4-メチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの共用が推奨される (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A20, 461-475, VCH 1992 参照)。

【0049】更に、殊に無水マレイン酸の付加及び引き続くアルカノールアミンを用いるイミド化の結果として、式I I-A中の末端基B'-Q'-ROHが生じる場合には、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)-法の後に、遊離(メタ)アクリル酸を用いるエステル化を実施することも可能である [Y. Guanon P. Rempp, Makrom. Chem. 188, 211-2119(1987)による方法参照]。式Iのマクロモノマーから式I I又はI I-Aのヒドロキシル基含有化合物を製造することは、種々の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化による直接製造は特に工業的に重要である。この製造は、例えば、式IIIの試薬(式中、Qはチオール基であり、Bは炭素原子数2~8のアルキル基である)、殊に、 $\alpha$ 、 $\omega$ -チオールアルコール、チオエタノール、チオプロパノール、チオブタノールとの反応によって行うこともできる。

【0050】式Iの化合物を式I Iのヒドロキシル基含有化合物に変換するもう一つの可能性は、前者と無水マレイン酸との反応(EN-反応)に引き続き、 $\alpha$ 、 $\omega$ -アミノアルコール例えばエタノールアミンを用いるイミド化を行うことにある。

【0051】この際、反応は次の様に実施することができる。式Iの化合物と無水マレイン酸とを、塊状で、1:2.5のモル比で、約200℃、窒素下に約12時間攪拌する。次いで、有利に真空(約20ミリバール)下に、過剰の無水マレイン酸を、約160℃で留去する。

【0052】 $\alpha$ 、 $\omega$ -アミノアルコール、例えば、エタノールアミンを用いる無水マレイン酸-付加生成物のイミド化は、モル比1:3で塊状で実施される。バッチを約100℃でホモゲナイズし、次いで160℃に約3時間加熱し、引き続き、160℃、 $<5$ mバールで過剰のエタノールアミンを留去する(約4時間)。この場合、(メタ)アクリル酸とDCCとの組合せ物(試薬MRとして)でアシル化を行うのが有利である。この際、例えば、式I I-Aの化合物としてのイミド化された無水マレイン酸-付加生成物、(メタ)アクリル酸を、(有機)塩基例えば4-ジメチルアミノピリジン及びジシクロヘキシルカルボジイミドとモル比1:1.2:1.4:1.2で一緒にして、重合抑制剤、例えば、4-メチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール200ppmの添加下に、適当な不活性溶剤、例えばジクロロメタン中10%で、例えば約72時間の長時間にわたりエステル化する。生じるジシクロヘキシル尿素は、濾過により

除去できるためにできるだけ溶剤中に不溶性であるべきである。後精製は、例えば、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル-60-カラム)を用いて行う。式I Vのマクロモノマーの分子量(Mn)は、通例500~50000g/モル、殊に1000~20000g/モルである(サイズエクスクルーージョンクロマトグラフィ(SEC)により測定、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. Vol. A20, 520-533, VCH 1992 参照)。

本発明の櫛形ポリマーKPの製造は、式I V又はI V-Aのマクロモノマーの存在下に、モノマーMのラジカル重合により行うことができる(H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl-und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1968 参照)。

【0053】小バッチは、例えば、傾斜-容器中で実施でき、大バッチの際には、攪拌機、ガス導入装置及び加熱装置を備えた反応器を使用する。式I Vのマクロモノマー及び式V~V I I IのモノマーMを適当な溶剤L例えばトルオール、キシロール中に溶かし、約50%溶液を存在せしめる。典型的なバッチの場合には、マクロモノマー成分を、重量比1:1で使用する。ドライアイスの添加又は窒素の10分間導入により、脱気する。重合温度例えば77℃に達するまで加熱し、開始剤を例えば溶剤L中の1%溶液として添加するのが有利である。開始剤として薬、公知の開始剤、例えば、アゾ-開始剤、例えば、アゾ-ビス-イソブチロニトリル(AIBN)、更に、過化合物を常用量で、例えば、モノマーに対して0.1~1重量%で使用する。なお、開始剤を一定間隔で、例えば4時間又は6時間後に後供給するのが有利である。全重合時間は、通例1日の範囲内にある。

【0054】生じる櫛形ポリマーKPは、実際に、式Vのアルキル(メタ)アクリレートから構成された主鎖及び式I Vのマクロモノマーよりなる側鎖を有する。

【0055】式Iのマクロモノマーは、種々の現代の発明により入手されている。例えば、メタロセン-触媒反応を用いる末端位不飽和のオレフィンマクロモノマーを製造する可能性が挙げられる。出発化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、特に $\alpha$ -オレフィン並びに組み合わせ物が好適である。

【0056】従って、-前記の発明定義に関連して、bが100モル%である場合(2)(=場合2')の変体(R. Muehlhaupt, Nachr. Chem. Techn. Lab. 41, (12)1241-1351, VCH(1993)参照)又はcが100モル%を意味する場合(3')の変体は、イソブチレンのカチオン重合により製造される。

【0057】出発化合物として、例えば、工業的に得られた、反応性エキソ-二重結合を有する「反応性ポリイソブチレン」タイプのマクロモノマーが挙げられる。これらのマクロモノマーは、ヒドロホルミル化でき、この際、特に式I Iのマクロモノマーが生じる。分子量は、有利に1000~5000の範囲内にある。更に、基準



点としての分子量約800~5000g/モルを有し、末端位二重結合を有するプロトンマクロモノマーが重要である。

【0058】本発明の櫛形ポリマーは、殊に、摩擦学における特に好適なレオロジー特性を有する粘度-指数-改良作用を有する潤滑油添加物として、アッシュレス型(Ashless-type)の分散剤等としての使用するために好適である。

【0059】

【実施例】実施例中に記載のマクロモノマー及び櫛形ポリマーは、ポリイソブチレン(PIB)及びアタクチック\*

名称	分子量Mn (蒸気浸透圧)
PIBOH-I	2230
PIBOH-II	2950
PPOH	1440

他の使用物質:

100N = 100N-オイル

Tempol = 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシ

HME = ヒドロキノンモノメチルエーテル

LiOMe = リチウムメタノレート

MMA = メチルメタクリレート

DMA = i-デシルメタクリレート

AMA-1 = C<sub>11</sub>~C<sub>16</sub>-アルコールのアルコール混合物のメタクリレート

AMA-2 = 獣脂アルコールのメタクリレート

BMA = ブチルメタクリレート

MEMA = 2-N-モルホリノエチルメタクリレート

VP = N-ビニルピロリドン

S = スチロール

IN-1 = t-ブチルペルビバレート

IN-2 = t-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート

IN-3 = t-ブチルイソノナノエート

マクロアルコールPIB-OH又はPP-OHのエステル交換によるマクロモノマーの製造

例1: マクロモノマーPIBMM-I (100N中50%)の製造

装置: 電気加熱ブロック、サーベル攪拌機、内部温度計及び充填体塔付き蒸留装置を備えた4 l-三首フラスコ。

【0062】PIBOH-I 900gを100N-オイル900g中に100℃で12時間攪拌により溶解させる。冷却された溶液に、その後、MMA 1063g、Tempol 85mg及びHME 340mgを添加する。空気導入下での加熱還流の後に、MMA約160gを共沸蒸留乾固させる。約95℃までの冷却及び

\*クポリプロピレン(PP)をベースとする。分散性櫛形ポリマーの作用を実験室分散試験を用いて示す。非分散性櫛形ポリマーVI-改良剤の利点を慣用の線状PAM A-VI-改良剤と比較して示す。この際、重点は、粘調/剪断安定性の改良された関係にある。

【0060】使用物質:

マクロアルコール

マクロアルコールとは、末端位不飽和のPIB又はPPのヒドロホルミル化及び引き続く水素化により製造された1級OH-基を有する生成物である。

【0061】

粘調化作用KV100

(無機油塩基性150N-測定油中

10重量%)

9.42cSt

10.27cSt

8.13cSt

KiOMe 1.7gの添加の後に3時間加熱還流させ、その後、MMA300gを少量のメタノールと共に留去させる。更なる後処理のために、過剰のMMAを真空回転蒸発器で50℃及び1mパールで留去する。

【0063】収量: マクロモノマーPIBMM-Iの油溶液(100N中の50%)1800g。

【0064】例2: マクロモノマーPIBMM-II (100N中50%)の製造

装置及び操作は例1と同じであるが、マクロアルコールPIBOH-II 900gを用いる。

【0065】収量: マクロモノマーPIBMM-IIの油溶液1800g

例3: マクロモノマーPPMM (100N-オイル50%)の製造

装置及び操作は例1と同じであるが、マクロアルコールPPOH 900gを用いる。

【0066】収量: マクロモノマーPPMMの油溶液1800g。

【0067】分散性櫛形ポリマーの製造:

例4: 分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-4の製造  
オイル加熱浴、サーベル攪拌機、内部温度計及びN<sub>2</sub>-導入管を備えた200ml三首フラスコに、予め

MEMA 13.2g

PIBMM-II 105.6g

100N 1.2g

を装入する。N<sub>2</sub>下に75℃まで加熱の後に、IN-1 0.1g及びIN-2 0.1gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を95℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-2 0.13gを後添加し、最後の添加の後になお6時間95℃に保持する。

【0068】収量: 分散性櫛形ポリマーKP-4の油溶液(55%)120g。

【0069】例5：分散性櫛形ポリマーVI（改良剤K P-5）の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

DMA 9.9g

MEMA 3.3g

PIBMM-1 105.6g

100N 1.2g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後に、IN-1

0.2g及びIN-30.2gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を105℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後に、IN-30.13gを後添加し、更に105℃で6時間保持する。

【0070】収量：分散性櫛形ポリマーKP-5の油溶液（55%）120g。

【0071】例6：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤K P-6の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

BMA 9.9g

MEMA 3.3g

PIBMM-1 105.6g

100N 1.2g

を装入する。更なる反応経過は例5におけると同様。

【0072】収量：分散性櫛形ポリマーKP-6の油溶液（55%）120g。

【0073】例7：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤K P-7の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 36.3g

MEMA 3.3g

PIBMM-I 52.8g

100N 27.6g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後に、IN-10.2g及びIN-30.2gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を105℃に調節し、最初の開始剤添加の4時間後にIN-30.13gを後添加し、なお、105℃で6時間保持する。

【0074】収量：分散性櫛形ポリマーKP-7の油溶液（55%）120g。

【0075】例8：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤K P-8の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 9.9g

MEMA 3.3g

PIBMM-I 105.6g

100N 1.2g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後に、IN-10.10g及びIN-30.10gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を105℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-30.13gを後添加し、最後の添加後に、なお6時

間95℃に保持する。

【0076】収量：分散性櫛形ポリマーKP-8の油溶液（55%）120g。

【0077】例9：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤K P-9の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 6.6g

VP 3.3g

S 3.3g

PIBMM-I 105.6g

100N 1.2g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後に、IN-1

0.2g及びIN-30.2gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を105℃に調節する。最初の開始剤の添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-30.13gを後添加し、最後の添加の後、なお95℃で6時間保持する。

【0078】収量：分散性櫛形ポリマーKP-9の油溶液（55%）120g。

【0079】例10：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-10の製造

例4と同様な装置中に、予め

AMA-2 9.9g

MEMA 3.3g

PIBMM-II 105.6g

100N 1.2g

を装入する。更なる操作は例9におけると同様。

【0080】収量：分散性櫛形ポリマーKP-10の油溶液（55%）120g。

【0081】例11：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-11の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 6.6g

MEMA 6.6g

PIBMM-II 105.6g

100N 1.2g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後に、IN-1

0.2g及びIN-20.2gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を95℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-20.13gを後添加し、最後の添加の後に、なお6時間95℃に保持する。

【0082】収量：分散性櫛形ポリマーKP-11の油溶液（55%）120g。

【0083】例12：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-12の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 9.9g

MEMA 1.65g

VP 1.65g

17

PIBMM-I 105.6g  
100N 1.2g

を装入する。更なる反応経過は例9と同様。

【0084】収量：分散性櫛形ポリマーKP-12の油溶液（55%）120g。

【0085】例13：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-13の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-2 9.9g

MEMA 3.3g

PPMN 105.6g

100N 1.2g

を装入する。更なる反応経過は例9と同様。

【0086】収量：分散性櫛形ポリマーKP-13の油溶液（55%）120g。

【0087】例14：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-14の製造

例4におけると同様な装置に、予め

AMA-1 9.9g

MEMA 3.3g

PPMM 105.6g

100N 1.2g

を装入する。更なる反応経過は例11におけると同様。

収量：分散性櫛形ポリマーKP-14の油溶液（55%）120g。

【0088】例15：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-15の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 27.9g

MMA 32.1g

PIBMM-II 80.0g

100N 41.8g

を装入する。N<sub>2</sub>下で90℃に加熱の後に、IN-1 0.5gを添加し、油浴ヒーターの温度を90℃に調節する。最初の開始剤添加の4.5時間後及び9.5時間後に、それぞれIN-1 0.2gを後添加する。

【0089】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-15の油溶液（55%）181.8g。

【0090】例16：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-16の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 26.4g

S 26.4g

PIBMM-II 26.4g

100N 14.8g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後、IN-1 0.3g及びIN-2 0.13gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を95℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-2

0.13gを後添加し、最後の添加後に、なお6時間

18

95℃に保持する。重合終了後に100N-オイル26gで希釈する。

【0091】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-16の油溶液（55%）120g。

【0092】例17：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-17の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 26.4g

S 13.2g

10 PIBMM-II 52.8g

100N 1.6g

を装入する。更なる反応経過は、例16と同様。

【0093】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-17の油溶液（55%）120g。

【0094】例18：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-18の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

S 16.5g

PIBMM-II 99.0g

20 100N 4.5g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後、IN-1 0.13g及びIN-2 0.13gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を95℃に調節する。最初の開始剤添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-2 0.13gを後添加し、最後の添加後に、なお6時間95℃に保持する。

【0095】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-18の油溶液（55%）120g。

【0096】例19：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-19の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

S 26.4g

PPMM 79.2g

100N 14.4g

を装入する。N<sub>2</sub>下で75℃に加熱の後、IN-1 0.13g及びIN-2 0.13gからの混合物を添加し、油浴ヒーターの温度を95℃に調節する。最初の開始剤の添加の4時間後及び6時間後に、それぞれIN-2 0.13gを後添加し、最後の添加の後、なお6時間95℃に保持する。

【0097】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-19の油溶液（55%）120g。

【0098】例20：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-20の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 13.2g

S 26.4g

PIBMM-II 52.8g

100N 27.6g

を装入する。更なる反応経過は、例19におけると同

50

様。

【0099】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-20の油溶液（55%）120g。

【0100】例21

例4におけると同様な装置中に、予め

AMA-1 30.0g

S 30.0

PIBMM-II 80.0g

100N 41.7g

を装入する。N<sub>2</sub>下で90℃に加熱の後にIN-1 0.5gを添加し、油浴ヒーターの温度を90℃に調節する。最初の開始剤添加の4.5時間後及び9.5時間後に、それぞれIN-1 0.2gを後添加する。

【0101】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-21の油溶液（55%）181.8g。

【0102】例22：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-22の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

BMA 50.0g

PPMM 100.0g

100N 31.8g

を装入する。N<sub>2</sub>下で90℃に加熱の後に、IN-1 0.7gを添加し、油浴ヒーターの温度を90℃に調節する。最初の開始剤の添加の4.5時間後及び9.5時間後に、それぞれIN-1 0.2gを後添加する。

【0103】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-22の油溶液（55%）181.8g。

【0104】例23：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-23の製造

例4におけると同様な装置中に、予め

BMA 50.0g

PPMM 100.0g

100N 50.0g

を装入する。N<sub>2</sub>下で90℃に加熱の後IN-1 0.9gを添加し、油浴ヒーターの温度を90℃に調節する。最初の開始剤添加の4.5時間後及び9.5時間後に、それぞれIN-1 0.2gを後添加する。

【0105】収量：櫛形ポリマーVI-改良剤KP-23の油溶液（50%）200g。

【0106】櫛形ポリマーVI-改良剤の特性付け：櫛形ポリマーVI-改良剤の分散作用を、実験室テストで検査した。トルオール/水-乳化テスト（=T/W-テスト）を用いて、分散性VI-改良剤の界面活性；即ち、油-エマルジョン中の水の安定化能力もしくは一般的に、非極性有機媒体中の極性物質の分散能力を特性付けることができる。このT/W-テストは、モーターオイル中の極性スラッジの分散のためのモデルとして使用される。

【0107】カーボンブラック-滴下テストを用いて、オイル中の非極性微粉砕カーボンブラックの分散能力を

試験する。これは、ジーゼルモーター中のオイルのカーボンブラック粘濁化のモデルである。

【0108】トルオール/水-乳化テストの実施：その乳化作用を試験すべき添加物を、トルオール（オラセトブルー-B20ppmが添加されている）中に、1重量%のポリマーコンセントレートと共に溶解させる。目盛り付き20mlすり合わせ試験管中に、順次に蒸留水7ml及び1%トルオール溶液13mlを充填し、30℃の水浴中で15分間熱処理する。この試験管の激しい振動により、一様なエマルジョンが得られるから、この試料を熱処理浴中に戻す。エマルジョンがトルオール、エマルジョン及び水の相に分離することを24時間に渡り観察する。それに関し、5分、10分、100分及び24時間に対し、相界面トルオール/エマルジョン及び相界面エマルジョン/水を、目盛りにより読み取る（図1のa参照）。

【0109】評価：乳化作用の定量（%）は、図1のbに記載の式

【0110】

【外1】

$$\text{乳化作用(面積\%)} = \frac{\text{面積A}}{\text{面積(A+B)}} \times 100$$

【0111】に従い行う。ここで、観察時間5分～24時間に存在するエマルジョンの配分を、面積A対合計面積A+Bの比により特性付け、%で示す。ここで、良好な分散性のポリマーは、>20%の値を示す。

【0112】カーボンブラック-滴下テストの実施：試験すべき添加物と共に、150N-オイル（Enerpar 11）中で、2種の基本溶液を混合する：基本溶液Iはポリマー0.375%を含有し、基本溶液IIはポリマー0.75%を含有する。各々の基本溶液で2つのカーボンブラック分散溶液を評価する（二重測定）。このために、それぞれ、150mlの目皿中にカーボンブラック（フレイムブラック、DEGUSSA Spezialschwarz 4）1.5g及び基本溶液50gを測り入れ、その後、Ultra-Turrax急速攪拌機を用いて9000U/minで30分間攪拌する。その後、各分散液から20μlを濾紙（Dureux 122）上に滴下させる。30℃で平らに48時間貯蔵の後に、滴下斑点を評価する。このために、カーボンブラック斑点の直径及びそのまわりのオイル斑点の直径を測定し、その割合を%で示す：

個々の評価=カーボンブラック斑点φ/オイル斑点φ×100%

この滴下テストの総合評価は、4回の個々の評価のパーセントの合計としてしめす。劣悪なカーボンブラック分散性を有する製品は、約70%以下の総合評価を示し、良好な煤分散性を有する製品は、≥130%の総合評価を示す。

10

20

30

40

50

【0113】分散性櫛形ポリマーVI-改良剤の作用：第1表は、分散性櫛形ポリマーVI-改良剤KP-4～KP-14の化学的組成及び粘度データ、及びそれらの実験室分散テストによる評価を示している。全ての製品は、カーボンブラック滴下テストで良好な作用を示し、それに伴い微粉碎カーボンブラックの安定化能力を示している。特にジーゼルオイル中で使用するためには、これらの分散性櫛形ポリマーによりカーボンブラック粘濁化の良好な制御が期待できる。

【0114】更に、分散性櫛形ポリマーKP-4、KP-8、KP-10及びKP-11は、T/W-テストによる高い界面活性を示し、従って、極性モーターオイルスラッジの分散のためにも好適である。

【0115】非分散性の櫛形ポリマーVI-改良剤の作用：第2表は、櫛形ポリマーVI-改良剤KP-15～\*

第1表：分散性櫛形ポリマーVI-改良剤

例	ポリマーの組成 モノマー重量%	重量% 添加物のポ リマー含分	粘度データ ポリマー5重量%含有150 N-測定油中の溶液			分散テストの評価	
			KV40 <sup>*)</sup> (mm <sup>2</sup> /s)	KV100 <sup>*)</sup> (mm <sup>2</sup> /s)	VI B <sup>*)</sup>	T/W-テスト	カーボンブラック 滴下-テスト
KP-4	(PIBMM-II) - MEMA 80 - 20	55	62,8	9,88	142	56 %	142 %
KP-5	(PIBMM-I) - DMA - MEMA 80 - 15 - 5	55	71,9	11,17	147	1 %	140 %
KP-6	(PIBMM-I) - BMA - MEMA 80 - 15 - 5	55	61,4	10,10	151	11 %	135 %
KP-7	(PIBMM-I) - (AMA-1) - MEMA 40 - 55 - 5	55	108,8	11,97	99	0 %	138 %
KP-8	(PIBMM-I) - (AMA-1) - MEMA 80 - 15 - 5	55	104,5	16,12	166	19 %	148 %
KP-9	(PIBMM-I) - (AMA-1) - S - VP 80 - 10 - 5 - 5	55	92,5	13,70	150	3 %	157 %
KP-10	(PIBMM-II) - (AMA-2) - MEMA 80 - 15 - 5	55	98,4	14,98	160	31 %	152 %
KP-11	(PIBMM-II) - (AMA-1) - MEMA 80 - 10 - 10	55	97,5	15,69	172	24 %	158 %
KP-12	(PIBMM-I) - (AMA-1) - VP - MEMA 80 - 15 - 2,5 - 2,5	55	70,0	10,32	133	8 %	164 %
KP-13	(PPMM) - (AMA-2) - MEMA 80 - 15 - 5	55	120,0	18,04	168	1 %	148 %
KP-14	(PPMM) - (AMA-1) - MEMA 80 - 15 - 5	55	116,2	17,36	164	6 %	161 %

<sup>\*)</sup> 動的粘度 : ASTM D 445

<sup>\*)</sup> 粘度指数 VI B: DIN ISO 2909

\* KP-23の化学的組成、粘度データ及び剪断安定性並びに線状PMMAをベースとする慣用のVI-改良剤との比較を示す。同じ粘濁化作用KV100で、櫛形ポリマーVI-改良剤は、高い剪断安定性、即ち線状PAMAよりも低いPSSIを示す。比較可能なPSSIを有する生成物との比較の際に、櫛形ポリマーVI-改良剤は、高い粘濁化作用及びそれに伴い、使用のために線状PAMA-VI-改良剤に比べてポリマー節約効果を示す。更に、櫛形ポリマーVI-改良剤は、部分的に、KP-22とPAMA-VI-改良剤I、II及びIIIとの比較から明らかなような明白な高いVI-値を示す。

【0116】

【表1】

【0117】

【表2】

第2表：非分散性樹形ポリマー-VI-改良剤

例	ポリマーの組成 モノマー重量%	重量% 添加物のポ リマー含分	粘度データ ポリマー5重量%含有150 N-測定油中の溶液			PSSI <sup>*)</sup>	
			KV40 <sup>*)</sup> (mm <sup>2</sup> /s)	KV100 <sup>*)</sup> (mm <sup>2</sup> /s)	VI B <sup>*)</sup>	DIN 51382 (30 サイクル)	ASTM-D93 B
KP-15	(PIBMM-II) - (AMA-1) - MMA 40 - 27.9 - 32.1	55	66.2	12.56	192	12.4	
KP-16	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 20 - 40 - 40	55	70.9	11.90	164	11.3	
KP-17	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 40 - 20	55	86.4	13.79	163	16.2	
KP-18	(PIBMM-II) - S 75 - 25	55	68.7	10.43	139	3.5	15.8
KP-19	(PPMM) - S 60 - 40	55	73.6	12.57	171	13.4	29.2
KP-20	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 20 - 40	55	62.7	10.51	157		15.5
KP-21	(PIBMM-II) - (AMA-1) - S 40 - 30 - 30	55	78.4	12.54	159	10.2	29.2
KP-22	(PPMM) - BMA 50 - 50	55	75.9	15.83	223	24.9	
KP-23	(PPMM) - BMA 50 - 50	50	66.6	12.87	197	16.6	

比較：慣用の線状PAMA-VI-改良剤

I	70.0	12.87	187	24	45
II	64.0	11.55	177	14	37
III				6	28

\*) PSSI = 永久剪断安定性指数

DIN 51382: ポッシュポンプ 30サイクル

ASTM-D93

\*) 動的粘度 ASTM D 445

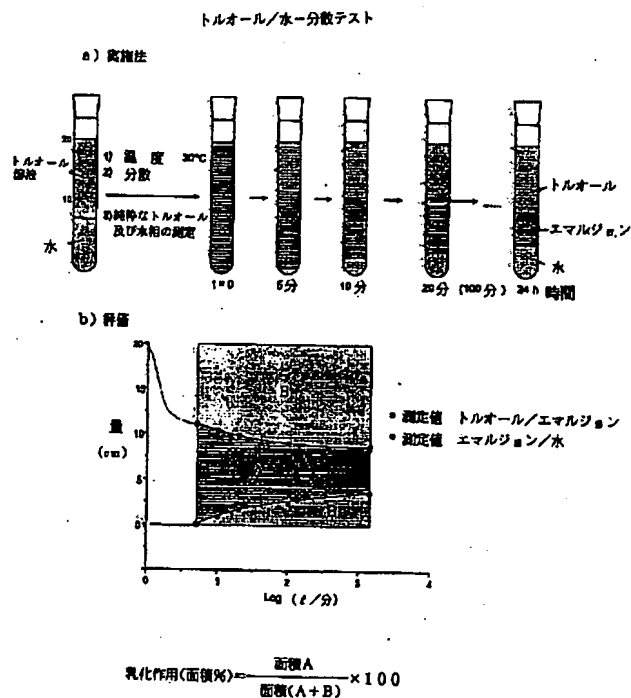
\*) 粘度指数 VI B: DIN ISO 2909

【図面の簡単な説明】

及び評価を説明している図。

【図1】 トルオール/水-分散性テストを実施する方法

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ホルスト ペンネヴィス  
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット デ  
ーラーホセーヴェーク 21